MN 55

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE FARBZUSTÄNDE DES ZIRKONS VON MONGKA
UND IHRE VERÄNDERUNGEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
vorgelegt von

Walter Klint
aus Riga/Lettland

Hamburg 1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0079

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE FARBZUSTÄNDE DES ZIRKONS VON MONGKA
UND IHRE VERÄNDERUNGEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
vorgelegt von

Walter Klint
aus Riga/Lettland

Hamburg 1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

auf Antrag von Professor Dr. Joachim Lietz

Hamburg, am 31.5.1961 Professor Dr. C. Kosswig
Dekan

Inhaltsverzeichnis

Untersuchungen über die Farbzustände des Zirkons von Mongka und ihre Veränderungen

1 Bisherige Arbeiten über Zirkon

11 Farbzustände der Zirkone von Mongka

2 Experimentelles

21 Untersuchungsmaterial

22 Herstellung der Präparate

23 Versuchsapparaturen

3 Absorptionsmessung für inhomogen gefärbte Kristalle hoher Farbintensität

31 Farbverteilung in den Präparaten

32 Gesichtspunkte zur Wahl der Meßmethode

33 Abänderung der Meßmethode

34 Darstellung der Absorptionsänderung

35 Zerlegung der Färbungsanteile

4 Untersuchungsergebnisse

41 Umfärbungsversuche

411 Umfärbung von Blau nach Rot, von Rot nach Blau

412 Einfluß der Wasserstoffatmosphäre auf den blauen Farbzustand

42 Strahlungsfärbung am blau und rot verfärbbaren Zirkon

421 Strahlungsfärbung am blauen Zirkon und ihr Einfluß auf die Blaufärbung

422 Korrektur des Strahlungsanteils am blauen Zirkon

423 Strahlungsfarbe am rotgefärbten Zirkon und ihr Einfluß auf die Rotfärbung

43 Umwandlungsversuche - Temperung in Wasserstoff bei hohen Temperaturen - Änderung der Verfärbbarkeit

431 Entfärbung des blauen Kristalls im Wasserstoffstrom

432 Absorptionsspektrum der Blaufärbung (H_2)

433 Absorptionsspektrum der Rotfärbung (Luft)

434 Die violette Strahlungsfarbe am thermisch entfärbten Kristall

435 Die Rotfärbung im Chlorstrom am thermisch entfärbten Kristall

436 Absorptionsspektrum der gelben Färbung

44 Färbung im elektrischen Feld

441 Versuchsanordnung

442 Der Verfärbungsvorgang

443 Absorption der elektrischen Färbung und ihr thermisches Verhalten

444 Vergleich der im elektrischen Feld erzeugten Färbungsanteile mit der roten II-Färbung und der I-(Strahlungs-)färbung

5 Zusammenfassung

1 Bisherige Arbeiten über Zirkon

Vom Mineral Zirkon sind seit langem eine Vielzahl an Farbvarianten bekannt. Arbeiten aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts beschränken sich auf eine Beschreibung der beobachteten Farben; daher erübrigt sich ein Eingehen auf diese Literatur. Es sei in diesem Zusammenhang auf die ausführliche Literaturzusammenstellung bei E p p l e r verwiesen.

Angeregt durch eine neue Farbvariante, den blauen Zirkon von Mongka/Siam, der etwa um 1920 auf dem Edelsteinmarkt erschien, befaßten sich E p p l e r (1927) und W. G. S i m o n (1930) qualitativ mit der Färbung des Zirkons. Die ersten planmäßigen Experimente und quantitativen Absorptionsmessungen stammen von L i e t z (1937), der die UV-Bestrahlungsfarbe am blauen Zirkon von Mongka untersuchte. Es folgten die Arbeiten von B u h s (1951) und K r a u s e (1953), die sich mit dem braunen und blauen Farbzustand bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen (-163°C) beschäftigen. Aus meßtechnischen Gründen konnten die Absorptionskonstanten nur im Bereich des sichtbaren Lichtes (1,6 - 2,9 eV) untersucht werden. Bei späteren Versuchen am UV-verfärbten, farblosen Zirkon - von der Lagerstätte der blauen Zirkone in Mongka - bei tiefen Temperaturen gelang es L i e t z (1957), mit Hilfe verfeinerter Meßapparaturen, die photoelektrischen Messungen ins UV bis etwa 5,5 eV vorzutreiben.

Das ursprüngliche Ziel der nachfolgenden Arbeit war es, das Absorptionsspektrum des Zirkons von Mongka im roten und blauen Farbzustand so weit wie möglich ins UV hinein zu verfolgen, um dadurch weitere Aufschlüsse über Verhalten und Art dieser Farbzustände zu bekommen.

Als Untersuchungsmaterial dienten wie in fast allen vorhergegangenen Arbeiten die sog. Edelzirkone von Mongka, da nur Steine

dieses Fundortes eine ausgesprochene Blaufärbung aufweisen. Außerdem entsprachen sie an Klarheit und Größe am ehesten den gestellten Anforderungen.

11 Farbzustände der Zirkone von Mongka

Für die einzelnen Farbkomplexe wurden die von L i e t z (1937) und B u h s (1951) eingeführten Bezeichnungen übernommen.

I- Färbung (Strahlungsfärbung)

Sie entsteht bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beliebiger Wellenlänge an fast allen bisher beobachteten Zirkonen verschiedener Fundorte, unabhängig von der ursprünglichen Farbe des Minerals. Dabei nimmt die Wirksamkeit des eingestrahlten Lichtes mit abnehmender Wellenlänge zu. Der Kristall erhält eine graubraune Farbe. Über diese Art der Färbung hat vor allem L i e t z (1937. 1957) gearbeitet. Seine Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen am bestrahlten Kristall zeigten, daß die durch UV erzeugbare Färbung aus Absorptionsbanden bei 1.6, 2.1, 2.6, 3.3, 4.0 und 4.5 eV bestehen. Durch Bestrahlung bei Zimmertemperatur bilden sich langwellige Banden aus. Diese werden bei Erwärmung abgebaut, wobei bei kürzeren W ellenlängen Banden erhöht werden. Bei 400°C ist die Farbe ausgeheizt und kann nach Abkühlung durch neue Bestrahlung beliebig oft wiedererhalten werden. Nach Bestrahlung bei tiefer Temperatur (-173°C) findet L i e t z eine bläuliche Strahlungsfärbung, bei der langwellige und kurzwellige Banden gleichzeitig vorhanden sind.

II- Färbung (Rotfärbung)

Man erhält sie bei Erhitzen des Kristalls auf 900°C und mehr in

oxydierender Atmosphäre (Luft, Cl_2). Die so erhaltene rotbraune Farbe äußert sich in einem gleichmäßigen Anstieg der Absorptionskonstanten nach kürzeren Wellenlängen hin. Aus der nur im sichtbaren Gebiet gemessenen Absorption ließ sich die Lage der verantwortlichen Bande nicht genau angeben. Die stärkere Durchlässigkeit bei 1,9eV und die erhöhte Absorption um 2,6 eV verursachen die rötliche Färbung.

Unabhängig von der umgebenden Atmosphäre bildet sich im elektrischen Feld bei etwa 400°C eine intensive rotbraune Färbung. B u h s (1951) nimmt an, daß diese II-Färbung von den Banden der I-Färbung überlagert ist.

III-Färbung (Blaufärbung)

Es ist dies die bisher nur an Zirkonen von Mongka beobachtete blaue Färbung. Man erhält sie beim Erhitzen des Kristalls auf 950°- 1050°C in Abwesenheit oxydierender Gase (H_2,CO_2 und Hochvacuum). Die III-Färbung tritt nur in der Schwingungsrichtung des ordentlichen Strahls auf. Die Absorptionskurve zeigt eine glockenförmige Bande bei 1,9 eV. Die Gegenwart von Luftsauerstoff bewirkt bei Temperaturen über 700°C den Abbau der Blaufärbung und Aufbau der roten II-Färbung.

Ultraviolettes Licht baut ebenfalls die III- Färbung ab, wobei gleichzeitig Zentren der I-Färbung entstehen. Die Wirksamkeit des UV steigt mit zunehmender Strahlungsenergie(K r a u s e,1953). Nach Ausheizen der Strahlungsfärbung zwischen 110°- 220°C erscheint der Kristall farblos, um bei weiterem Erhitzen auf über 400°C wieder die blaue Farbe anzunehmen.

2 Experimentelles

21 Untersuchungsmaterial

Die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Versuche wurden ausschließlich an Zirkonen von Mongka/Siam vorgenommen, die bereits in den Arbeiten von Buhs und Krause Hauptgegenstand der Untersuchungen waren. Zum Teil konnte das Untersuchungsmaterial wieder verwendet werden, zum Teil wurden die Präparate aus Rohzirkonen hergestellt. Die Farbe der Kristalle war rot und blau.

22 Herstellung der Präparate

Die Kristalle wurden zunächst mit einer feinen Diamantsäge in Scheiben von etwa 1 mm Dicke zerschnitten, und zwar so, daß die optische Achse in der Schnittebene lag. Auf Diamantschleifscheiben (Körnung 100 μ, 30 μ) wurden die Platten roh geschliffen bis auf etwa 0,8 mm Dicke. Dabei wurde auf strenge Planparallelität der angeschliffenen Flächen geachtet, da schon bei geringen Abweichungen infolge Dispersion Ungenauigkeiten bei der Messung auftreten. Außerdem wurden bei allen Präparaten in etwa der gleichen Lage zur optischen Achse zwei Kanten senkrecht zueinander angeschliffen. Feingeschliffen wurde von freier Hand mit Karborund 1000 und 1200F auf Glas, poliert mit Diamantpaste (7 μ) und Diaplastol als Netzmittel auf Eschenholz.

23 Versuchsapparaturen

Kurzzeitige Erhitzungen bis zu 250°C (Ausheizen der Strahlungsfarbe) wurden in einem Trockenschrank vorgenommen. Für längere thermische Behandlung bei höheren Temperaturen bis zu 1500°C wurde ein SiC-Röhrenofen von Heräus benutzt. Während des oxydierenden und reduzierenden Glühens in Luft, Chlor und Wasserstoff befand sich das Präparat in einem Quarzglasrohr, durch das

die Gase geleitet wurden. Wasserstoff und Clor wurden in handelsüblicher Qualität verwendet. Die Trocknung der Gase erfolgte durch Schwefelsäure und Calziumchlorid.

UV-bestrahlt wurde mit einer Hg-Dampflampe von 600 Watt. Das Präparat hatte einen Abstand von 10 cm. Zur Röntgenbestrahlung wurde der Kristall der Strahlung einer Wolframröhre ausgesetzt, die mit 54 KV, 16 mA betrieben wurde. Bestrahlungsdauer 30 Minuten. Der mittlere Abstand vom Röhrenfenster betrug etwa 3 cm.

Während der Elektrolyse befand sich der Kristall in einem elektrischen Röhrenofen. Er war zwischen zwei Kohleelektroden (Spektralkohlen) in einer V_2A-Zange eingespannt, an der eine Spannung von 230 V lag. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet.

Die Absorption wurde im Vergleichsverfahren gemessen mit einem Spektralphotometer PMQ II von Carl Zeiss, das speziell für Messungen an Festkörpern umgebaut war. Zur Belichtung von Meßstelle und Photozelle wurden Quarzglaslinsen benutzt, zur Polarisation des Lichtes ein Polarisator nach Glan.

Beim Durchgang durch den Kristall verliert das Lichtbündel an Intensität. Dieser Verlust ist, sofern eine Minderung durch Reflexion und Streuung ausgeschaltet ist, auf Absorption zurückzuführen. Die Gleichung

$$I_o = I\, e^{-Kd}$$

gibt die Beziehung der gemessenen Intensitätsdifferenz und der Kristalldicke zur Absorptionskonstanten K. Dabei bedeutet I_o die Intensität des ungeschwächten, I die des geschwächten Strahls und d die Dicke des gemessenen Kristalls in cm. Der bei Reflexion

an den Grenzflächen auftretende Intensitätsverlust kann aus der Brechzahl n nach der Fresnel'schen Formel errechnet werden. Eine andere Möglichkeit ergibt sich in der Messung gegen ein geeignetes Vergleichspräparat.

3 Absorptionsmessungen an inhomogen gefärbten Kristallen hoher Farbintensität

31 Farbverteilung in den Präparaten

Für die Absorptionsmessungen am vorliegenden Untersuchungsmaterial schienen folgende qualitativen Beobachtungen von Bedeutung: Wie Übersichtsmessungen zeigten, haben alle bisher untersuchten Zirkone einen steilen Anstieg der Absorption im UV etwa ab 3,0 eV. Sie ist überlagert von schwachen zusätzlichen Banden, die besonders bei Bestrahlung dadurch zum Ausdruck kommen, daß sie abgebaut werden. Daher kann diese Absorption nicht als Grundabsorption angesehen werden.

Sowohl bei den blauen, als auch bei den roten Zirkonen war die Färbung inhomogen. Im Unterschied zur rotbraunen Farbe, die sich auf Streifen parallel zu Prismen- und Pyramidenflächen konzentrierte, durchzog die Blaufärbung den Kristall in unregelmäßig begrenzten Wolken. Diese unterschiedliche Verteilung der beiden Färbungen läßt schließen, daß Rot- und Blaufärbung nicht an ein und dieselbe Stelle im Kristall gebunden sind. Aus diesen Gründen scheint hier die normale Vergleichsmethode nicht anwendbar zu sein.

32 Gesichtspunkte zur Wahl der Meßmethode

Bei der normalen Meßmethode werden die Meßstellen an den Kristallen

möglichst klein gehalten, um bei inhomogen gefärbten Präparaten einen möglichst gleichmäßig gefärbten Bereich zu erfassen. Hierzu wird ein verkleinertes Bild des Monochromatorspaltes auf dem Kristall abgebildet. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Photozelle bei verschiedenen Wellenlängen des durchmessenen Spektrums und die unterschiedliche Intensität im Spektrum der Lichtquellen erfordern aber die Verstellung des Spaltes während einer Meßreihe; damit verändert sich auch die Größe der gemessenen Fläche. Bei farblosen oder einheitlich gefärbten Kristallen tritt dadurch kein Fehler auf, wohl aber bei inhomogen gefärbten Präparaten. Im Bereich der für den blauen Zirkon charakteristischen Bande bei 1,9 eV wird mit hoher Empfindlichkeit des SEV, folglich mit einem engen Spalt gemessen. Mit abnehmender Wellenlänge sinkt die Empfindlichkeit des Vervielfachers; vom breiteren Spaltbild werden jetzt auch anders gefärbte Zonen erfaßt. Die in einer solchen Meßreihe an ungleichmäßig gefärbten Kristallen erhaltenen Absorptionskonstanten sind miteinander nicht vergleichbar.

Um an einem inhomogen gefärbten Zirkon reproduzierbare Werte zu erhalten, muß folgendes beachtet werden:

1. Sollen die Absorptionsmessungen an den Versuchskristallen untereinander vergleichbar sein, so müssen sie gegen e i n e gleiche Stelle des Vergleichspräparates vorgenommen werden. Die Größe der Meßstellen muß von der Spaltbreite unabhängig sein. Dies ist eine Frage der reproduzierbaren Aufstellung der Kristalle im Strahlengang.
2. Die Absorptionsdifferenz der im Vergleichsverfahren gemessenen Stellen muß in einem günstigen Ablesebereich des Meßgerätes liegen. Dieser Gesichtspunkt ist entscheidend für die

Wahl des Vergleichskristalls.

33 Abänderung der Meßmethode

Auf dem Schlitten eines Verschiebereiters mit einstellbaren Anschlägen werden beide Kristalle im Abstand voneinander fest montiert. Durch Verschieben des Schlittens können sie abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Der Anschlag für das Versuchspräparat ist eine Miktrometerschraube, die eine reproduzierbare Einstellung einer bestimmten Meßstelle ermöglicht. Das Vergleichspräparat ist in eine Messingfassung gekittet; passende Höhe und seitlicher Anschlag werden eingestellt und für die Dauer aller Meßreihen nicht verändert. Die Halterung der Versuchspräparate besteht aus zwei ineinander gesteckten Zylindern; der innere ist gegen den äußeren um etwa 30° verdrehbar (zur achsenparallelen Orientierung). Zwei Druckstifte pressen die Kristallplatte mit dem angeschliffenen rechten Winkel in eine rechtwinklige Nut des inneren Zylinders. Die Platte läßt sich aus der Halterung leicht entfernen und wieder in derselben Lage einspannen. Für die Behandlung bei niedrigen Temperaturen in Luft (bis zu $200^{\circ}C$, zum Ausheizen der Strahlungsfarbe) brauchte der Versuchskristall aus der Halterung nicht erst entfernt zu werden. Ein aufsetzbarer elektrischer Ofen erhitzte den Kristall auf die erforderliche Temperatur.

Mit Hilfe von Quarzglaslinsen wurde in der Ebene der Kristalle ein etwa 3 x 3 mm großes Bild einer hinter dem Monochromatorspalt befindlichen Blende (hier die Schwingblende) abgebildet. Die Größe dieses Bildes ist von der Spaltbreite unabhängig; Verstellen des Spaltes verändert nur die Helligkeit des ausgeleuchteten Feldes. Die Justierung der Meßkristalle und Linsen wurde für alle

miteinander zu vergleichenden Messungen beibehalten. Die Methode, eine Blende abzubilden, wurde bevorzugt angewandt.

Beim Auftreten verschiedener Farben an ein und demselben Kristall, besonders, wenn diese streifig und schwach waren, konnte die integrale Messung nicht angewandt werden. Die Meßstelle wurde in solchen Fällen mit einem stark verkleinerten Spaltbild durchstrahlt.

Die hier zu untersuchenden Farberscheinungen am Zirkon weisen nicht nur im sichtbaren Teil des Spektrums, sondern auch im kurzwelligen Banden auf, die von sehr unterschiedlicher Höhe sind. Diese erreichen zwischen 5 und 6 eV etwa das Zehnfache der Höhe im sichtbaren Teil. Daher ist die Verwendung sehr dünner Präparate unzweckmäßig, weil dann die langwelligen Banden kaum noch meßbar sind.

Bei Anwendung der Vergleichsmessung können die Schwierigkeiten dadurch umgangen werden, daß man einen Vergleichskristall verwendet, dessen Absorption möglichst dicht bei der des Versuchskristalls liegt. Dadurch können Färbungen, die sich dem immer auftretenden starken Absorptionsanstieg überlagern, noch genau genug gemessen werden.

34 Darstellung der Absorptionsänderung

Da im Rahmen dieser Arbeit weniger die Absorptionen in ihrem Absolutwert interessieren, vielmehr das Verhalten der Färbungen gegenüber äußeren Einflüssen, also Veränderungen der Absorptionen, hat der Vergleichskristall in erster Linie die Funktion, die Meßwerte in einen günstigen Ablesebereich zu bringen.

Wird das Versuchspräparat im Vergleichsverfahren bei reproduzierbarer Aufstellung gegen dieselbe Vergleichsstelle gemessen, so ergibt sich die durch eine Behandlung erfolgte Veränderung aus der Differenz der Meßwerte vor und nach dieser Behandlung. Eine derart erhaltene Kurve gibt also nur die relative Veränderung durch die Behandlung wieder.

Zerlegung der Färbungsanteile

Bei den wiedergegebenen Absorptionskurven ist die Absorptionskonstante K in $[cm^{-1}]$ aufgetragen gegen die Photonenenergie in eV.

In der Annahme, daß die Absorptionskurven aus einzelnen, sich überschneidenden glockenförmigen Banden bestehen, wurde eine Zerlegung in Gaußkurven vorgenommen. Die einzelnen Banden wurden nach der Formel

$$y = g \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-a}{\sigma}\right)^2}$$

errechnet, wobei g Scheitelpunktsordinate
a die Abszisse des Scheitelpunktes und
σ die Subtangente, der Abstand der Ordinate von Wendepunkt und Scheitel bedeutet.

Mit der Aufteilung wurde in der Regel an der langwelligen, nicht überdeckten Flanke der Meßkurve begonnen, aus deren Verlauf ein Wendepunkt hervortrat. Nach Abzug der errechneten Gaußbande von der Meßkurve ergab sich ein weiterer Wendepunkt, mit dem die nächste Gaußbande errechnet werden konnte.

4 Untersuchungsergebnisse

41 Umfärbungsversuche

Um an die Arbeiten von Buhs und Krause anzuknüpfen, die den blauen und roten Farbzustand des Zirkons von Mongka im sichtbaren Teil des Spektrums untersuchten, sollen zunächst die Absorptionen und das Verhalten dieser Farbzustände im UV-Bereich wiedergegeben werden. Die Kristalle wurden bei Temperaturen bis zu 1100°C umgefärbt. Bis zu dieser Temperatur wurde keine wesentliche Änderung im Färbungsverhalten festgestellt. Die Farbänderung des Minerals ist reversibel. Gemessen wurde bei Zimmertemperatur.

Um den Überblick zu erleichtern, seien zunächst einige Absorptionskurven in ihrer absoluten Höhe angegeben. Die Abb. 1 und 2 zeigen die Absorptionskonstanten für die Schwingungsrichtungen ε und ω eines farblosen, weder blau noch rot verfärbbaren Zirkons (Fundort unbekannt, (1) und eines Zirkons von Mongka im blauen (2a) und roten (2b) Zustand. Kurve (3) gibt die Absorption eines im Chlorstrom rot gefärbten Kristalls vom selben Fundort wieder. Die Messungen wurden gegen Luft vorgenommen.

Auch beim farblosen Kristall mit einer bis 3,2 eV parallel zur Abszisse verlaufenden Kurve ist im UV eine erhebliche Absorption vorhanden. Die Absorptionskurve zeigt keinen gleichmäßigen Verlauf, sondern ist von schwachen weiteren Banden überlagert.

Die ω-Kurve, Abb. 2,(2a), des blauen Kristalls zeigt deutlich die die Blaufärbung verursachende Bande bei 1,9 eV. Bei ε, Abb. 1, (2b), tritt sie dagegen nicht auf; beide Kurven steigen ab 3,2 eV bedeutend steiler an als beim farblosen Kristall.

Die Rotfärbung beobachtet man in beiden Schwingungsrichtungen, jedoch bei ε deutlicher ausgeprägt infolge des stärkeren Anstiegs

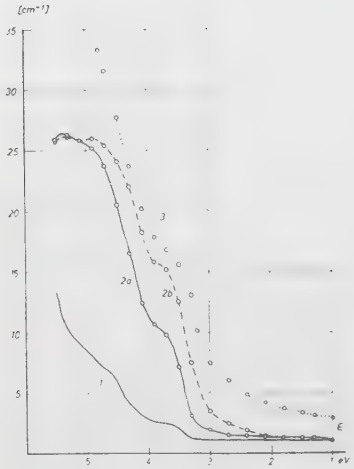
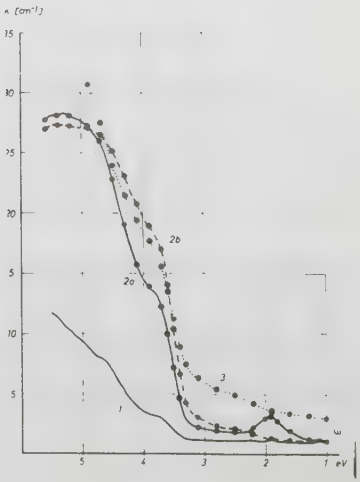


Abb. 1
Absorption gegen Luft, ε
1. Farbloser Zirkon, unbek. Fundort
2. Zirkon Mongka
   a) blauer Zustand (H_2)
   b) roter Zustand (Luft)
3. Zirkon Mongka
   roter Zustand (Cl)

Abb. 2
Absorption gegen Luft, ω
1. Farbloser Zirkon, unbek. Fundort
2. Zirkon Mongka
   a) blauer Zustand (H_2)
   b) roter Zustand (Luft)
3. Zirkon Mongka
   roter Zustand (Cl)



im blauen Teil des Spektrums. Aufgrund des steilen Absorptionsanstieges im UV erkennt man die charakteristische Absorption der Farbzustände nur undeutlich. Daher sind in Abb. 3 nochmals die Absorptionskurven des blauen Kristalls für ε und ω, in Abb. 4 die des rot gefärbten wiedergegeben. Gemessen wurde jetzt gegen den farblosen Zirkon; daher treten die charakteristischen Merkmale schon deutlicher hervor.

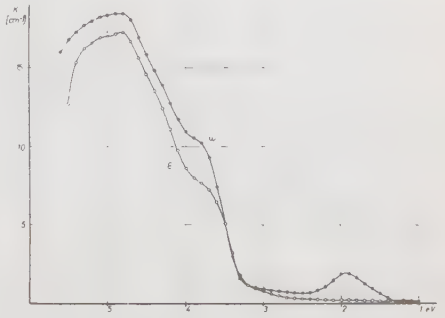


Abb. 3
Absorptionsdifferenz, ε und ω, des blauen Farbzustandes zum farblosen Zirkon (Abb.1 und 2)

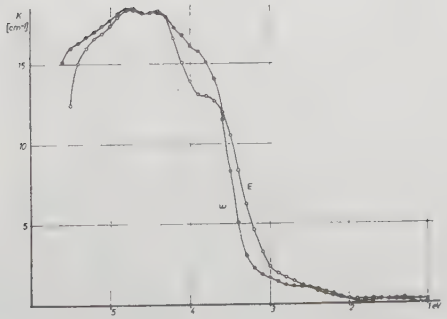


Abb. 4
Absorptionsdifferenz, ε und ω, des roten Farbzustandes zum farblosen Zirkon (Abb.1 und 2)

Es ist jedoch zu vermuten, daß die Untergrundabsorption des Vergleichskristalls niedriger ist als die des Versuchspräparates, so daß nur ein Teil der Untergrundabsorption durch die Differenzmessung ausgeschaltet werden konnte. Die Kurven der Abb. 3 und 4 geben also die für den blauen und roten Farbzustand typischen Banden zusammen mit dem verbliebenen Rest der Untergrundabsorption wieder.
Nach K r a u s e (1953) entfärbt sich der blaue Zirkon, wenn er UV-bestrahlt wird und die Strahlungsfarbe anschließend unterhalb 400°C ausgeheizt wird. Unsicher bleibt jedoch, ob und wie weit die UV-Banden der Blaufärbung verschwinden. Die Vergleichsmessung gegen einen derart "entfärbten" Kristall hätte zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

411 Umfärbung von Blau nach Rot, von Rot nach Blau

Teilbild 1 der Abb. 5 veranschaulicht die Umfärbung eines blauen Zirkons in einen roten. Er wurde bei 1080°C in Luft geglüht. Es ist derselbe Kristall, dessen absolute (gegen Luft gemessene) Absorptionskonstanten im blauen und roten Farbzustand bereits in den Abb. 1 und 2 gezeigt sind. Zieht man hier die blaue Kurve von der roten ab, so erhält man die durch die Umfärbung bedingte Absorptionsänderung. Die Untergrundabsorption ist vollkommen ausgeschaltet.
Die ω-Kurve zeigt, daß die Absorption im Bereich der 1,9 eV-Bande stark gesunken, die blaue Farbe also verschwunden ist. Für die Richtung ε hat sich bis 2 eV nichts geändert. Zwischen 2 und 3 eV steigen beide Kurven zunächst flach, dann steiler an und bilden zwischen 3 und 4,5 eV breite Maxima aus. Das

Maximum des außerordentlichen Strahls ist aufgespalten. Danach sinken beide Kurven mit kürzeren Wellenlängen rasch ab und erreichen um 5 eV negative Werte; d.h. in diesem Bereich liegen die Absorptionskonstanten unter denen des blauen Kristalls.

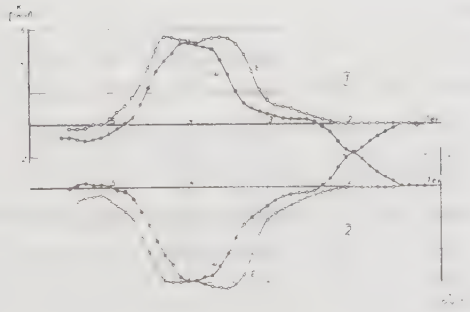


Abb. 5
Absorptionsänderungen, ε und ω, durch Umfärbung
(1) von blau nach rot
Abszisse = bl.Kristall
(2) von rot nach blau
Abszisse = roter Kristall

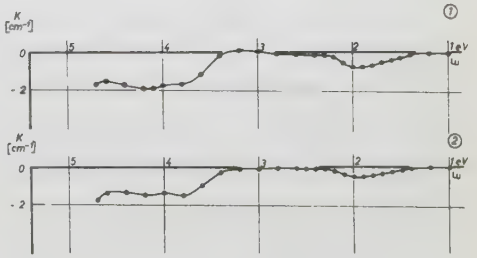
Durch die Oxydation in Luft wurde die ω-Bande im Sichtbaren abgebaut, im nahen UV für beide Schwingungsrichtungen Banden aufgebaut, deren langwellige Flanken bis ins sichtbare Spektrum hineinreichen und so die rote Färbung hervorrufen.
Teilbild 2 von Abb. 5 zeigt die Umkehrung dieses Vorganges: der rote Kristall wurde durch Reduktion in Wasserstoff bei 1030°C wieder blau gefärbt. Das äußert sich im Kurvenbild: die 1,9 eV-Bande ist wieder aufgebaut, die breiten Maxima um 4 eV sind wieder abgebaut. Das ist schon aus der spiegelbildähnlichen Symmetrie beider Kurvenpaare zu erkennen. Es liegt eine qualitative Reproduzierbarkeit vor, allerdings scheint sich der Umfärbungsanteil nach der Rückfärbung erhöht zu haben.

412 Einfluß der Wasserstoffatmosphäre auf den blauen Farbzustand

Bei der Behandlung von fleckig blauen Kristallen in Wasserstoff wurde fast immer eine scheinbare Homogenisierung der Färbung beobachtet. Es konnte ein allgemeiner Abbau der Farbzentren über den gesamten Kristall vorliegen, wodurch eine Homogenisierung der Färbung vorgetäuscht wurde.

An einem besonders stark gefleckten Kristall, der bei 600°C ausgeglüht worden war, wurde das Absorptionsspektrum einer tiefblauen und einer schwach blau gefärbten Stelle gemessen. Dann wurde bei 1100°C im Wasserstoffstrom geglüht und erneut gemessen. Die Differenzen der Absorptionen vor und nach der Wasserstoffbehandlung geben die dadurch erfolgten Veränderungen wieder. Abb. 6 veranschaulicht diese Veränderungen an der stärker (Teilbild (1) und an der schwächer blau gefärbten Stelle (Teilbild (2).

Abb. 6
Absorptionsschwächung des III-(Blau-)Farbzustandes.
(1) tief gefärbte Stelle
(2) schwach gefärbte Stelle



Aus dem Verlauf der doppelten Differenzkurven ist zu erkennen, daß an beiden Stellen die Absorption gesunken ist. An beiden Stellen wurde die 1,9 eV-Bande um 32 % abgebaut. Bei 3,8 eV ist die Absorption an der stark blauen Stelle um 20%, an der schwach blauen um 26 % gesunken.

Als Ergänzung seien hier einige Beobachtungen des folgenden Abschnittes vorweggenommen:
Bei der Behandlung eines roten Zirkons in Wasserstoff bei 1500°C färbte sich der Kristall intensiv blau. Darauffolgendes Glühen in Luft bei 970°C ergab wieder die rote Farbe. Nach der Wasserstoffbehandlung, die dann bei 1100°C vorgenommen wurde, war der Kristall wieder blau gefärbt, und zwar mit fast derselben Intensität wie nach dem Glühen bei 1500°C. Der Kristall wurde nun nochmals reduzierend geglüht. Diese Behandlung erfolgte bei 1300°C und hatte die Entfärbung des Kristalls zur Folge.

Aufgrund der Beobachtungen liegt der Schluß nahe, daß der Farbzustand, in dem sich der Kristall vor dem Glühen in Wasserstoff befindet, bestimmend ist für die Wirkung dieser Behandlung: liegt zu Beginn ein roter, also oxydierend behandelter Kristall vor, so färbt er sich im Wasserstoffstrom blau. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von B u h s (1951) wurde festgestellt, daß die Höhe der 1,9 eV-Bande von der Höhe der bei der Umfärbung angewandten Maximaltemperatur abhängt. Die Bandenhöhe steigt mit dieser Temperatur. Die Beobachtung, daß nach der Umfärbung bei 1500°C besonders intensive Blaufärbung auftrat und bei späteren Verfärbungsversuchen die blaue Farbe in fast gleicher Intensität, jetzt aber bei tieferen Temperaturen (bei 1100°C)

entstand, steht nicht im Widerspruch zu der von Buhs gemachten Feststellung, sondern ergänzt sie. Wird ein bereits reduktiv behandelter blauer Kristall in Wasserstoffatmosphäre geglüht, so tritt statt der Intensivierung der blauen Farbe ein Abbau ein. Auch hier besteht Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur: bei 1100°C wurde die Blaubande teilweise - um 32 % - gesenkt. Bei 1300°C und 1500°C wurde an anderen Kristallen vollständige Entfärbung festgestellt.

42 Strahlungsfärbung am blau und rot verfärbbaren Zirkon

Bei Bestrahlung mit UV nehmen Zirkone eine graubraune Färbung an. Diese Strahlungsfarbe tritt mehr oder weniger stark bei allen bisher beobachteten Zirkonen auf. L i e t z (1957) untersuchte die durch UV erzeugbare Komponente am farblosen, durch oxydierendes und reduzierendes Glühen nicht verfärbbaren Kristall. Es sollte untersucht werden, ob die von Lietz gemachten Beobachtungen auch für den blau und rot verfärbbaren Zirkon von Mongka zutreffen.

421 Strahlungsfärbung am blauen Zirkon und ihr Einfluß auf die Blaufärbung

Die Abb. 7 und 8 geben Absorptionskurven für ε und ω eines blauen Kristalls wieder und entsprechen der gegen Luft gemessenen Absorption. Im bestrahlten und unbestrahlten Zustand wurde der Versuchskristall gegen das Vergleichspräparat gemessen, dessen Absorption gegen Luft bekannt war. Addition der Werte von Vergleichs- und Luftmessung ergeben die vorliegenden Kurven.

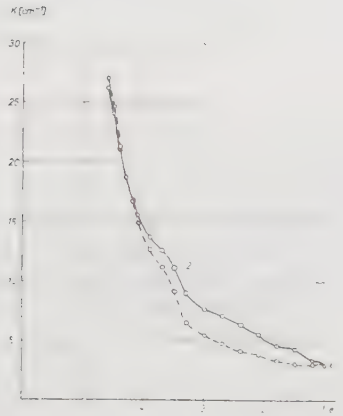
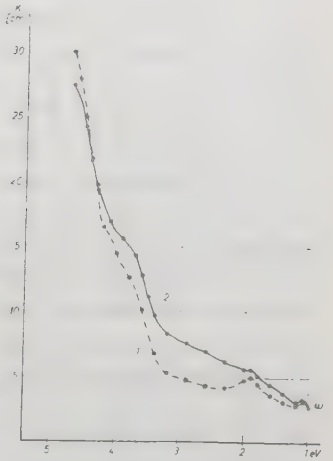


Abb. 7
Absorption gegen Luft, $\mathcal{E}$,
eines blauen Zirkons.
(1) vor Bestrahlung
(2) nach Bestrahlung mit UV

Abb. 8
Absorption gegen Luft, ω , eines
blauen Zirkons.
(1) vor Bestrahlung
(2) nach Bestrahlung mit UV



Die Differenz Kurve 2 - Kurve 1 stellt die durch Bestrahlung erfolgte Änderung der Absorption dar, den Strahlungsanteil der vorliegenden Färbung; in diesem Fall ist es der UV-Strahlungsanteil. Für die Schwingungsrichtung ε ist er in Abb. 9, für ω in Abb. 10 aufgezeichnet.

Neben der Unbeständigkeit gegenüber Temperaturerhöhung beobachtete L i e t z (1957) an der Strahlungsfärbung des farblosen Kristalls ein Verhalten, das für diesen Färbungstyp des Zirkons charakteristisch zu sein scheint: beim Ausheizen der Strahlungsfarbe sinken zunächst die langwelligen Banden, während im kurzwelligen Bereich des Spektrums Banden ansteigen. Ein solches Verhalten ist auch am Strahlungsanteil des blauen Zirkons von Mongka zu beobachten. Die 20°-Kurve von ε in Abb. 9 enthält die von L i e t z (1957) angegebenen Banden bei 1.6, 2.1 (?), 2.6, 3.3, 4.0 und 4.5 eV. Wie beim farblosen Kristall sinkt auch hier zwischen 4 und 5 eV die Absorption unter den Wert des unbestrahlten Kristalls; das äußert sich in der negativen Absorption. Bei 110°C hat der bestrahlte Kristall eine rötliche Farbe. Die langwellige Bande bei 1,6 eV ist völlig verschwunden, die Bande bei 2,6 eV ist stark gesenkt: die hohe Durchlässigkeit für rotes Licht bewirkt die Rotfärbung. Im UV - Bereich dagegen sind die Banden erhöht worden: die 3,3 und 4,0 eV-Banden treten jetzt stärker aus dem Kurvenzug hervor.

Nach dem Erwärmen auf 250°C erscheint der Kristall farblos. Im sichtbaren Bereich des Spektrums sind alle Banden fast restlos abgebaut. Im UV-Bereich sind noch Reste von Banden vorhanden, die bei Temperaturen von 435°C und 535°C vollkommen verschwinden. Dabei sinkt die Absorption stellenweise, vor allem im Bereich der

stärksten Bande bei 3,3 eV, zu negativen Werten ab, d.h. sie liegt hier unter der Absorption des Ausgangszustandes.

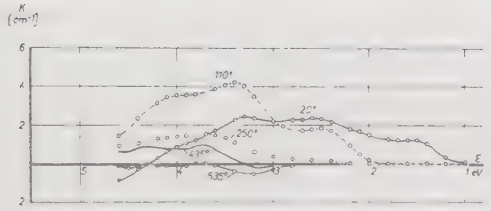


Abb. 9
I-(Strahlungs-) Farbanteil, ε, und sein thermischer Abbau am UV-bestrahlten blau verfärbten Kristall.

Das Verhalten der Strahlungsfarbe am blauen Zirkon stimmt in den wesentlichen Punkten mit den von Lietz gemachten Beobachtungen überein. Geringe Unterschiede in der Bandenlage und besonders in der Deutlichkeit der hervortretenden Banden lassen sich durch die unterschiedlichen Meßtemperaturen hinreichend erklären. Darüberhinaus kann festgestellt werden, daß Bestrahlung und Ausheizen der Strahlungsfarbe das ursprüngliche Absorptionsspektrum des Kristalls verändern. Der Absorptionszustand vor der Bestrahlung wird durch den thermischen Abbau der erregten Banden nicht völlig wieder hergestellt.

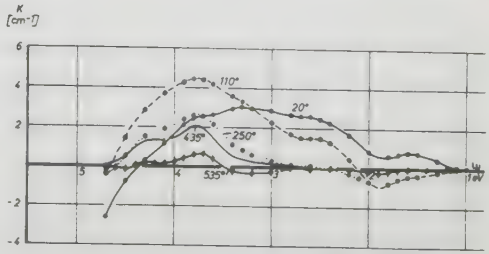
Weniger übersichtlich als bei der Schwingungsrichtung ε ist das Verhalten der Strahlungsfärbung bei ω des blauen Zirkons. Bei ε tritt die blaue Farbe nicht in Erscheinung, sondern nur bei ω in Form der glockenförmigen 1,9 eV-Bande. Durch UV-Bestrahlung wird die Blaufärbung abgebaut. Diese Beobachtung machte bereits

B u h s (1951). Während der Bestrahlung werden Zentren der I-(Strahlungs-)Färbung aufgebaut, gleichzeitig erfolgt der Abbau der blauen III-Zentren. K r a u s e (1953) bestimmt das Verhältnis von aufgebauten Strahlungszentren zu abgebauten Zentren der Blaufärbung mit 5:1.

In Abb. 10 ist der Strahlungsanteil für ω und sein Verhalten bei verschiedenen Ausheiztemperaturen wiedergegeben. Wie beim außerordentlichen Strahl werden auch hier bei 110°C die langwelligen Banden des Strahlungsanteils abgebaut; im Bereich der Blaubande sinkt die Absorption unter den Ausgangszustand, die Bande ist also gesenkt. Bei 3,8 eV erreicht der Kurvenzug seinen Scheitelpunkt. Er ist gegenüber der 20°-Kurve stark angestiegen. Bei 250°C ist auch die 2,6 eV-Bande verschwunden, und im UV hat ein allgemeiner Abbau eingesetzt. Wesentlich erscheint, daß sich die Kurve bei 1,9 eV nicht mehr verändert hat.

Abb. 10

I-(Strahlungs-)Farbanteil, ω, und sein thermischer Abbau am UV-bestrahlten blau verfärbten Kristall.



Die Ausheilung der Blaufärbung hat zwischen 250°C und 450°C eingesetzt, sie ist bei dieser Temperatur (450°C) bereits abgeschlossen: das Maximum bei 1,9 eV erscheint abgeflacht, die Absorption liegt jetzt dicht unter der des blauen Ausgangszustandes und wächst auch nach dem Anstieg auf 550°C in dieser Höhe.

Die Banden im UV-Spektrum werden nach anfänglicher Erholung bei 110°C durch Temperaturerhöhung stetig abgebaut. Der Abbau der Banden wurde bis 550°C verfolgt. Bei dieser Temperatur hat die Absorption in Höhe vor der Bestrahlung nicht wieder erreicht: im Bereich der 1,9 eV-Bande und der 3,3 eV-Bande liegt sie unter der Absorption des blauen Zustandes vor der Bestrahlung, dagegen bei zwischen 3,7 und 3,8 eV ein Rest eingeebnet. Dieser Rest hat die Form einer Bande. Sie liegt in einem Spektralbereich, in dem bei früheren Messungen (vergl. Absolutkurven Abb. 1 und 2) am Farbleas, blau und rotlich gefärbten Kristall feste, aber in der Höhe veränderliche Banden gefunden wurden.

In ausgeprägter Form erscheint die Bande bei 3,75 eV schon in der 250°-Kurve, also bei der Temperatur, bei der der stärkste Abbau der Blaufärbung gemessen wurde. In ihrer kurzwelligen Flanke liegt eine zweite, etwas energiereiche Bande bei ca. 4,3 eV. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt die Zunahme der Blaufärbung, und ein Sinken der kurzwelligen Bandenpaares; dabei erweist sich die kurzwellige bei 4,3 eV als weniger stabil.

4.2.2 Korrektur des Ausheilungsanteils am blauen Farbzentrum

Bei der Untersuchung der nach UV-Bestrahlung wiederentstehenden Blaufärbung in Abhängigkeit von der Temperatur findet K r a u s e

(1953) zwei Temperaturgrenzen: die Blaufärbung eines UV-bestrahlten Kristalls hat bei etwa 300°C das Minimum ihrer Intensität. Von 300°C an steigt sie, um bei 500°C ein Maximum zu erreichen. Weiteres Erhitzen bis 700°C hat ein Sinken der Intensität zur Folge, bei Abkühlung auf Zimmertemperatur wird die Maximalintensität jedoch wieder erreicht.

Bezieht man die nach Bestrahlung gemessene Färbung nicht auf den Ausgangszustand, sondern auf die nach Erhitzen auf 250°C gemessene Absorption, so erhält man den korrigierten Strahlungsanteil. Hierbei ist der Fehler, der durch den Abbau der Blaufärbung und die Erregung des Bandenpaares im UV-Bereich entsteht, eliminiert worden.

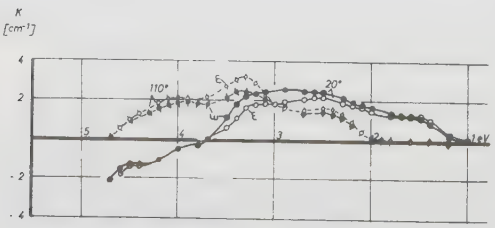


Abb. 11
Korrigierte I-(Strahlungs-)Farbanteile aus Abb. 9 und 10.

Abb. 11 gibt die so korrigierten UV-Strahlungsanteile bei 20° und 110°C wieder. Sie zeigen nur geringen Pleochroismus. Die Lage ihrer Banden stimmt mit der von L i e t z (1957) am farblosen, oxydativ und reduktiv nicht verfärbbaren Zirkon festgestellten Bandenlage weitgehend überein.

423 Strahlungsfarbe am rotgefärbten Zirkon und ihr Einfluß auf die Rotfärbung

Die Abbildungen 12 und 13 enthalten die UV-Strahlungsanteile für ε und ω eines roten, im Cl-Strom oxydierend geglühten Kristalls. Die Strahlungsanteile - bezogen auf die Absorption vor der Bestrahlung- sind den korrigierten Strahlungsanteilen am blauen Kristall sehr ähnlich. Wie am bestrahlten blauen Kristall ist auch hier bei Temperaturerhöhung der Abbau der langwelligen Banden und ein Anwachsen der Absorption im UV zu beobachten. In den Kurvenzügen zeichnen sich Banden in der von Lietz angegebenen Lage ab, jedoch tritt bei ε (Abb. 13) an Stelle der 3,3 eV-Bande eine bei 3,05 eV auf. Bei Temperaturerhöhung hebt sich diese Bande stärker heraus; bei 3,3 eV liegt ein zunächst flaches Absorptionsminimum, das sich bei weiterer Temperatursteigerung vertieft. Bei 200°C ist an dieser Stelle der Strahlungsanteil völlig abgebaut, während zu beiden Seiten des Minimums gleich hohe Reste von Banden vorhanden sind. Bemerkenswert erscheint weiter, daß sich nach der Erhitzung auf 680°C die Absorption bei ε stark gesenkt hat, die Form der Kurve mit dem tiefen Minimum bei 3,3 eV und den nach 3 eV steiler, nach 4 eV flacher ansteigenden Flanken erhalten geblieben ist.

Die Rotfärbung vor der UV-Bestrahlung war bei 1000°C im Cl-Strom erzeugt worden. Nach dem Ausheizen des Strahlungsanteils und weiterer Temperatursteigerung auf 680°C liegt die gemessene Absorption unter der des Ausgangszustandes; es ist also, ähnlich wie bei dem blauen Farbzustand, die Absorption des roten Kristalls durch die beschriebenen Operationen beeinträchtigt worden.

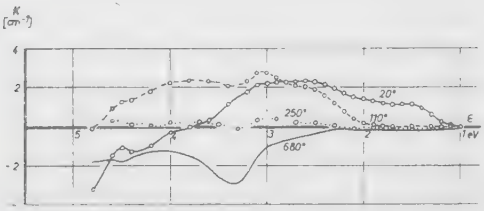
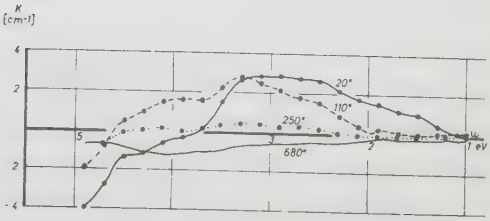


Abb. 12
I-(Strahlungs-)Farbanteil, ε, und sein thermischer Abbau am UV-bestrahlten rot verfärbten (Cl) Kristall.

Abb. 13
I-(Strahlungs-)Farbanteil, ω, und sein thermischer Abbau am UV-bestrahlten rot verfärbten (Cl) Kristall.



Von K r a u s e (1951) wurde nachgewiesen, daß der Abbau der Blaufärbung bereits während der Bestrahlung und nicht erst unter dem Einfluß des Ausheizens der Strahlungsfarbe erfolgt. Ein analoges Verhalten der Rotfärbung ist unwahrscheinlich, da der am roten Kristall erhaltene, unkorrigierte Strahlungsanteil dem korrigierten Strahlungsanteil des blauen Kristalls - die Veränderung der Absorption durch Bestrahlung wurde bei der Korrektur eliminiert - weitgehend gleicht. Es scheint jedoch ein Abbau der roten Untergrundfärbung durch die Ausheiz-Temperatur vorzuliegen, der gekoppelt ist mit der vorhergehenden UV-Bestrahlung. Er beginnt bereits bei geringer Temperaturerhöhung auf 110°C, wodurch bei 3,3 eV ein flaches Minimum entsteht und bei 3,5 eV ein Maximum vorgetäuscht wird.

43 Umwandlungsversuche - Temperung in Wasserstoff bei hohen Temperaturen - Änderung der Verfärbbarkeit

Im Verlauf der bisherigen Darstellungen konnten über die Lagen der Absorptionsbanden des Zirkons von Mongka im blauen und roten Farbzustand nur relative Aussagen gemacht werden, da zum Vergleich kein absoluter Bezugsstandard, also kein zentrenfreier Kristall vorlag. Der bestmögliche Standard wäre ein chemisch reiner synthetischer Kristall gewesen. Zirkone, die im Sichtbaren farblos erscheinen, besitzen jedoch im UV Banden verschiedener Höhe, so daß auch bei ihnen Farbzentren vorliegen dürften. Die Messung gegen einen solchen farblosen Vergleichskristall führt zu einem unsicheren Ergebnis. Es ist die Messung der Färbungsanteile gegen die f a r b l o s g e m a c h t e s e l b e S t e l l e anzustreben.

Es wurde also versucht, die Zentren an einem blau und rot verfärbbaren Kristall so weit wie möglich durch geeignete Maßnahmen zu unterdrücken, d.h. den Kristall nicht mehr verfärbbar zu machen. Auf diesen jetzt unverfärbbaren Kristall sollte dann die vorher gemessene Blau- und Rotfärbung bezogen werden.

431 Entfärbung des blauen Kristalls im Wasserstoffstrom

In Kapitel 412 wurde schon gesagt, daß mit Glühen eines blauen Kristalls in Wasserstoffatmosphäre eine Schwächung der blauen Farbe erreicht werden kann. Diese Beobachtung sollte im folgenden untersucht werden. Es seien die wichtigsten Punkte einer Versuchsreihe im Zusammenhang wiedergegeben:

Ein m ä ß i g r o t e r Meßkristall wurde eine Stunde lang

im Wasserstoffstrom bei 1500°C geglüht. Bei dieser Behandlung hatte er sich s t a r k b l a u gefärbt. Er wurde anschließend bei 970°C in Luft 30 Minuten geglüht, wodurch er sich wieder r o t färbte. Die darauffolgende Behandlung mit Wasserstoff über eine Stunde erzeugte wieder die b l a u e Färbung in fast der gleichen Intensität wie nach dem reduzierenden Glühen bei 1500°C. Die Blau/Rot-Verfärbbarkeit bei Temperaturen um 1000°C wurde durch die Temperung des roten Kristalls in Wasserstoff also nicht beeinträchtigt. (s.Schema).

rot $\xrightarrow[H_2]{1500^\circ}$ blau $\xrightarrow[\text{Luft}]{970^\circ}$ rot $\xrightarrow[H_2]{1100^\circ}$ blau $\xrightarrow[H_2]{1300^\circ}$ farblos $\longrightarrow$

$\xrightarrow[\text{Luft}]{970^\circ}$ farblos $\xrightarrow[H_2]{1100^\circ}$ farblos $\xrightarrow[Cl_2]{1000^\circ}$ rot

Die Erhitzung des nun blauen Kristalls in Wasserstoff auf 1300°C über eine Stunde bewirkte eine Entfärbung. Spätere Umfärbungsversuche am selben Präparat und einem anderen desselben Kristalls zeigten, daß der so behandelte Zirkon außer seiner blauen Farbe auch die Fähigkeit verloren hat, sich in Luft unterhalb 1000°C rot, in Wasserstoff bei 1100°C blau zu verfärben. Abb. 14 gibt die gegen Luft gemessene Absorption des thermisch entfärbten Kristalls wieder.

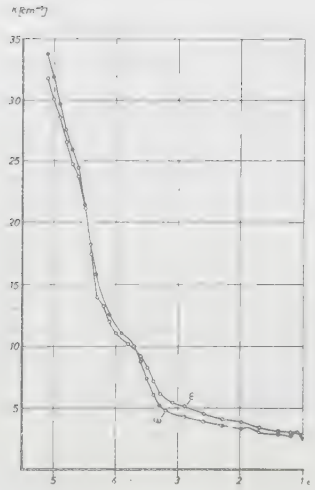


Abb. 14
Absorption gegen Luft, ε und ω eines thermisch entfärbten blauen Kristalls.

432 Absorptionsspektrum der Blaufärbung (H_2)

Wie die Absorptionsmessung des farblosen, in Wasserstoff getemperten Kristalls ergab, waren die Absorptionskonstanten gegenüber denen des blauen und roten Kristalls vor der Wasserstoffbehandlung erheblich gesunken. Die Differenz zwischen den Absorptionskonstanten des blauen bzw. roten Farbzustandes und denen des in Wasserstoff entfärbten Kristalls wurden errechnet und sind in den Bildern 15 und 16 bzw. 17 und 18 wiedergegeben. Abb. 16 enthält die Blaufärbung für ω, bezogen auf den entfärbten Kristall. Die Gaußsche Fehlerverteilungsrechnung liefert Banden folgender Lage:

1,95 2,70(?) 3,8 4,4 4,8 5,2 eV

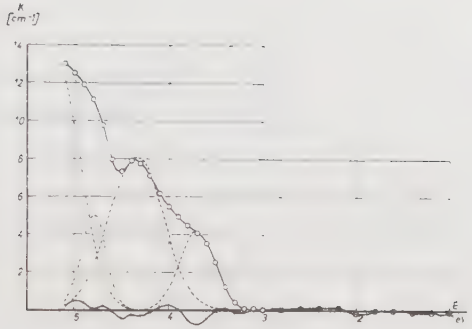
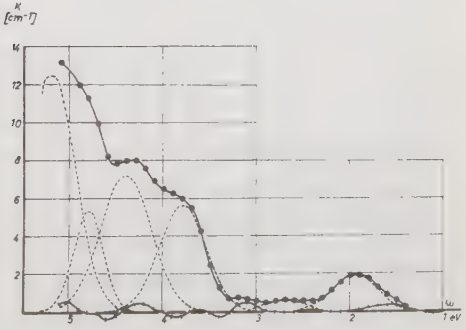


Abb. 15
III-(Blau-)Färbungsanteil, ε, als Absorptionsdifferenz zwischen blauem (H_2) und thermisch entfärbtem Zustand, zerlegt in Gaußkurven.

Abb. 16
III-(Blau-)Färbungsanteil, ω, als Absorptionsdifferenz zwischen blauem (H_2) und thermisch entfärbtem Zustand, zerlegt in Gaußkurven.



Auf der Abszisse sind die Restbeträge nach Abzug der Gaußkurven von der Meßkurve aufgezeichnet. Sie schwanken innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen.

In der entsprechenden ε-Kurve in Abb. 15 fehlen die Banden im Sichtbaren. Die Absorption liegt nur im UV. Die Banden finden sich bei: 3,7 4,35 4,8 5,2 eV

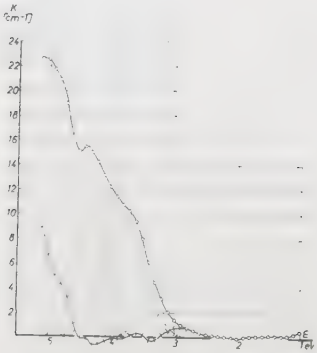
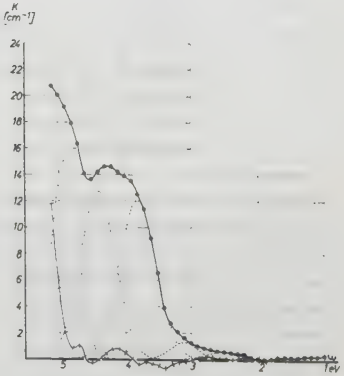


Abb. 17
II-(Rot-)Färbungsanteil, ε, als Absorptionsdifferenz zwischen rotem (Luft) und thermisch entfärbtem Zustand, zerlegt in Gaußkurven.

Abb. 18
II-(Rot-)Färbungsanteil, ω, als Absorptionsdifferenz zwischen rotem (Luft) und thermisch entfärbtem Zustand, zerlegt in Gaußkurven.



433 **Absorptionsspektrum der Rotfärbung (Luft)**

In Abb. 17 und 18 ist die durch Glühen in Luft bei 970°C erhaltene rötliche Färbung dargestellt, bezogen auf den in Wasserstoff entfärbten Kristall. Für die Schwingungsrichtung $\mathcal{E}$ (Abb. 17) des rot gefärbten Kristalls wurden Banden bei

3,35 3,8 4,3 und 4,9 eV

errechnet, für die Schwingungsrichtung ω (Abb. 18) Banden bei

2,5 3,1 3,8 4,4 und 4,9 eV.

Aus dem Verlauf der Restkurve ließe sich in der $\mathcal{E}$-Kurve bei etwa 3 eV eine weitere flache Bande einordnen, jedoch liegt hier das Maximum der Kurve an der Grenze der erreichten Genauigkeit. Bei beiden Schwingungsrichtungen lassen sich die kurzwelligsten Banden nur ungenau berechnen, da ein ausgeprägtes Maximum fehlt und der außerordentlich steile Anstieg der zur Verfügung stehenden Restkurve eine genaue Festlegung des Wendepunktes erschwert. Bei beiden Schwingungsrichtungen steigen die verbleibenden Restkurven nach kürzeren Wellenlängen weiter an; weitere Banden dürften außerhalb des zugänglichen Bereichs zu finden sein.

Die Färbungsanteile der im Chlorstrom erzeugten Rotfärbung gleichen im wesentlichen den oben gezeigten Anteilen der in Luft erhaltenen Farbe. Insgesamt liegen die Kurven niedriger. Die schwache Bande der $\mathcal{E}$-Kurve (Abb. 17) bei 3,35 eV ist jetzt höher, so daß der Absorptionsanstieg zum UV hin steiler verläuft. Im UV sind die Kurven beider Schwingungsrichtungen schwächer profiliert infolge der größeren relativen Höhe der 4,9 eV-Banden.

434 Die violette Strahlungsfarbe am thermisch entfärbten Kristall

Im Anschluß an die unter Kapitel 431 beschriebene Entfärbung des Zirkons wurde der Kristall 30 Minuten UV-bestrahlt. Statt der zu erwartenden grau-braunen Farbe trat eine rötlich-violette Färbung auf mit deutlichem Pleochroismus von rotviolett (ω) nach lavendelblau (ε). Der Kristall wurde nun in Etappen erwärmt und die Absorptionsänderung messend beobachtet.

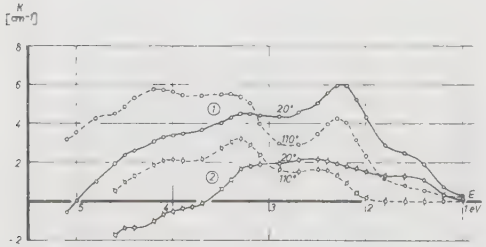


Abb. 19
Gegenüberstellung der I-(Strahlungs-)Farbanteile (UV), ε,
1. eines thermisch entfärbten Kristalls,
2. und des blauen Zirkons von Abb. 11.

Abb. 20
Gegenüberstellung der I-(Strahlungs-)Farbanteile (UV), ω,
1. eines thermisch entfärbten Kristalls,
2. und des blauen Zirkons von Abb. 11

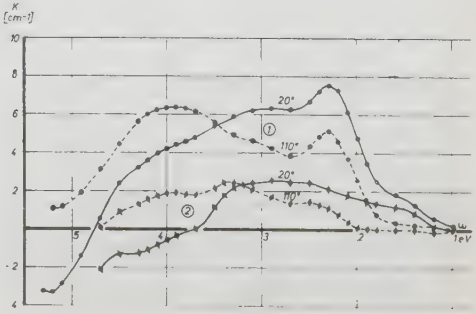


Abb. 19 zeigt den Strahlungsanteil für ε des violett gefärbten Kristalls gleich nach der Bestrahlung, sowie nach dem Erhitzen auf 110°C; Abb. 20 enthält die entsprechenden Absorptionskurven für ω. Der Kristall hatte sich nach halbstündiger Bestrahlung nicht bis zur Sättigung gefärbt. Diesen Kurven ist jeweils der korrigierte Strahlungsanteil eines thermisch nicht vorbehandelten Präparates aus demselben Kristall gegenübergestellt, dessen Färbung nach Bestrahlung von anderthalb Stunden ihren Sättigungspunkt erreicht hatte.

Auffällig ist sowohl die Höhe als auch die Struktur der Absorptionskurven des violetten Präparates. Die ε-Kurve des getemperten Präparates zeigt zunächst ähnlich wie die Kurve des unbehandelten Präparates eine Bande bei 1,6 eV auf; danach steigt die Absorption steil an und bildet bei 2,3 eV ein gut ausgeprägtes Maximum. Bei 2,9 eV geht die Kurve durch ein Minimum und steigt bis 3,3 eV wieder an; danach fällt sie mit kürzeren Wellenlängen unter Andeutung mehrerer Banden allmählich ab und erreicht bei 5 eV negative Werte.

Die ω-Kurve (Abb. 20) verhält sich im wesentlichen ebenso, jedoch ist die 1,6 eV-Bande niedriger, die Bande bei 2,3 eV erheblich höher als bei ε. Das Minimum erscheint um einige 1/10 eV nach längeren Wellen hin verschoben, so daß hier an Stelle des Absorptionsminimums ein flaches Maximum vorliegt. Danach fällt die Absorption steiler als bei ε zum Kurzwelligen hin ab. Die stärkere Durchlässigkeit für rotes Licht und die höhere Absorption im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums ab etwa 2 eV gibt dem Kristall in der Schwingungsrichtung ω einen rot-violetten Farbton.

Beim Erwärmen des violetten Kristalls auf 110°C werden die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich wie beim graubraunen, nicht getemperten Kristall abgebaut, jedoch verschwindet die Bande bei 1,6 eV nicht völlig. Es tritt im Gegensatz zu der von Lietz (1937, 1957) untersuchten Strahlungsfarbe keine merkliche Änderung der Farberscheinung von grau nach rot ein, sondern ein Verblassen der Färbung. Währenddessen steigt die Absorption wie bei dem lediglich bestrahlten Kristall im UV stark an.

Ein etwas unterschiedliches Ergebnis wurde bei Wiederholung des Versuchs an einem weiteren Präparat desselben Kristalls beobachtet. Hier stieg die Absorption nach der Entfärbung durch Temperung in Wasserstoff und anschließender Bestrahlung auch im Bereich um 5 eV an. Es wurden also auch in diesem Bereich Banden aufgebaut.

Die Bestrahlung des getemperten Präparates mit Röntgenstrahlen bringt wie am nicht vorbehandelten Kristall eine Färbung hervor, die sich von der durch UV-Bestrahlung erhaltenen nicht wesentlich unterscheidet. Der Unterschied liegt nur in der Intensität der Färbung. Abb. 21 zeigt die Röntgenstrahlungsanteile für ε und ω. Die Kurven liegen beträchtlich höher und sind deutlich gegliedert. Sie lassen Banden

für ε bei 1,6 2,3 3,5 4,15 und 4,8 eV
für ω bei 1,6 2,3 3,0 3,9 und 4,8 eV

erkennen.

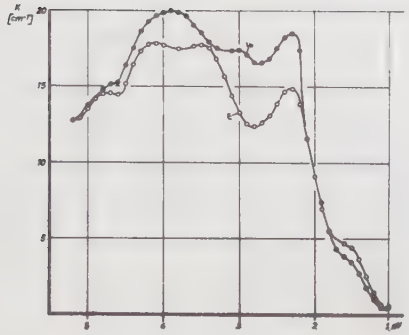


Abb. 21
Röntgenstrahlungsanteil, ε und ω, eines thermisch entfärbten Kristalls.

435 Die Rotfärbung im Chlorstrom am thermisch entfärbten Kristall

Nach Untersuchung der violetten Strahlungsfarbe am getemperten Kristall wurde das Präparat auf 400°C erhitzt. Die Absorptionsmessung ergab, daß zwar im sichtbaren Spektrum alle Banden ausgeheizt, im UV dagegen noch Reste von Banden stehengeblieben waren. In diesem Zustand wurde der Kristall 30 Minuten im Chlorstrom bei 1000°C geglüht.

Der im Wasserstoffstrom entfärbte blaue Kristall, der sich durch Glühen in Luft bis zu 1000°C nicht mehr rot färben ließ, nahm bei 1000°C im Chlorstrom wieder eine intensive Rotfärbung an. Die Abb. 22 und 23 geben die Anteile der im Cl-Strom erhaltenen Rotfärbung wieder. Die Kurven sind mit den vorhergegangenen vergleichbar, die Färbung ist wieder auf den Kristall im entfärbten Zustand bezogen.

Die vor der Temperung durch Glühen im Luft- und Cl-Strom erhaltene Rotfärbung weist im sichtbaren Bereich des Spektrums keine beziehungsweise nur sehr flache Absorptionsbanden auf. Die Färbung wird im wesentlichen durch den langwelligen Ausläufer der im nahen UV gelegenen hohen Absorptionsbande verursacht. Im Gegensatz hierzu enthält die im Cl-Strom nach der Temperung erzeugte Rotfärbung auch im sichtbaren Spektrum stark ausgeprägte Banden. Die Lage dieser Banden wurde mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerverteilungsrechnung festgelegt auf:

2,00 2,60 3,40 3,8 4,3 und 4,9 eV für ε ,

2,00 2,60 3,1 3,8 4,4 und 4,9 eV für ω .

Die Bandenlage stimmt mit der für die Rotfärbung in Luft gefundenen bis auf geringe Verschiebungen überein. Hinzugekommen ist die langwelligste Bande bei 2,00 eV und für ε die bei 2,6 eV. Für ω erscheint die hier liegende Bande wesentlich erhöht. Während alle Banden im langwelligen Bereich bis 3,4 eV höher sind, haben die im UV gelegenen Banden geringere Höhen als die Banden der in Luft erhaltenen Färbung.

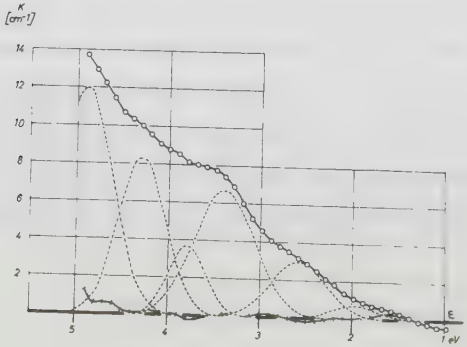
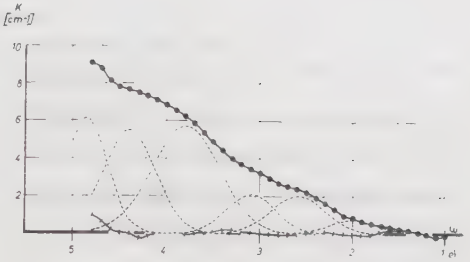


Abb. 22
II-(Rot-)Färbungsanteil (Cl), ε , eines entfärbten, in Luft nicht mehr färbbaren Kristalls, zerlegt in Gaußkurven.

Abb. 23
II-(Rot-) Färbungsanteil (Cl), ω, eines entfärbten, in Luft nicht mehr färbbaren Kristalls, zerlegt in Gaußkurven.



436 Absorptionsspektrum der gelben Färbung

Anschließendes Glühen in Wasserstoff bei 1030°C entfärbte den Kristall. Die Behandlung in Luft bei 1000°C veränderte die Absorption nur unwesentlich. Im sichtbaren Teil des Spektrums trat keine Absorption auf, dagegen erschienen im UV wieder die Banden, die nach dem Ausheizen bei 400°C der durch Röntgen erzeugten Strahlungsfarbe verblieben waren.

Nach der Behandlung im Chlorstrom und stärker nach dem Glühen in Wasserstoff traten an den Enden des Versuchskristalls oberflächliche Ätzspuren auf, die sich durch Nachpolieren mit Diamantpaste leicht wieder entfernen ließen. Nach dem zuletzt erwähnten Glühen in Luft blieb die Mitte des Präparates farblos. An den vorher geätzten Stellen zeigte sich jedoch eine neue, bisher noch nicht beobachtete gelbe Färbung. Sie schien von den schmalen Kanten des Kristalls auszugehen und verlor sich in Richtung der optischen Achse zur Präparatmitte. Der gefärbte Bereich erschien in sich

homogen, weder fleckig wie die Blau-(III-)Färbung, noch streifig parallel zu den Kristallflächen wie die Rot-(II-)Färbung. Da diese Färbung auf einen schmalen Streifen von etwa 2 mm beschränkt war, mußte auf die bisher angewandte integrale Meßmethode verzichtet und die Meßstelle punktförmig ausgeleuchtet werden. In den Abb. 24 und 25 ist das Ergebnis der Messung dargestellt, dabei sind die Absorptionswerte bezogen auf die ebenfalls punktförmig gemessene Absorption der farblosen Mitte des Kristalls.

Die Messungen bestätigen den starken Pleochroismus, der schon mit bloßem Auge mit Hilfe eines Polaroidfilters wahrnehmbar ist: die gelbe Färbung erscheint nur in der Schwingungsrichtung des außerordentlichen Strahls. Die in den Abb. 24 und 25 wiedergegebenen Absorptionsanteile des gelbgefärbten Kristalls weisen große Unterschiede auf. Die ω-Kurve verläuft im sichtbaren Bereich zunächst parallel zur Abszisse. Die Absorption setzt erst bei 2,6 eV allmählich ein; im weiteren Verlauf der Kurve treten eindeutige Maxima und Minima nicht auf.

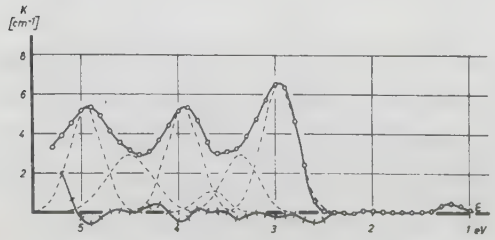


Abb. 24
Gelbfärbungsanteil, $\mathcal{E}$, zerlegt in Gaußkurven.

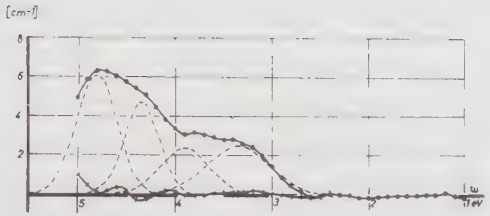


Abb. 25
Gelbfärbungsanteil, ω, zerlegt in Gaußkurven.

Anders die in Richtung ε gemessene Absorption:
An der langwelligen Grenze des zugänglichen Spektralbereiches liegt eine einzelne niedrige, aber sehr deutlich erkennbare Bande bei 1,2 eV, danach verläuft die Kurve in Höhe der Abszisse und steigt bei 2,5 eV steil an. Das Auftreten der leuchtenden Gelbfärbung dürfte dieser glatten, steil ansteigenden langwelligen Flanke der bei 2,95 eV liegenden Bande zuzuschreiben sein.

Für die ε-Kurve lassen sich folgende Gaußkurven berechnen:

1,20 2,95 3,35 3,65 3,95 4,50 und 4,95 eV

Nach der rechnerischen Aufteilung der ω-Kurve liegen die Banden bei:

3,35 3,90 4,35 und 4,80 eV.

Um diese gelbe Färbung nicht zu zerstören, wurden die Untersuchungen ihrer Eigenschaften nur mit größter Vorsicht vorgenommen. Das Glühen in Luft bei etwa 600°C steigerte vorübergehend die Intensität, dagegen ging bei Bestrahlung mit

ungefiltertem Tageslicht die leuchtend gelbe Färbung in ein stumpfes Gelb-Grau über. Diese Änderung erfolgte an dem noch heißen Kristall in wenigen Sekunden, während der erkaltete Kristall mehrere Minuten dem Sonnenlicht ausgesetzt werden mußte, um eine merkliche Veränderung der Färbung zu erhalten. Bei erneutem Erhitzen nahmen die gefärbten Partien wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an. Obwohl die bei Bestrahlung des heißen Kristalls gemachte Beobachtung dagegen spricht, scheint es sich bei dieser Verfärbung um den Aufbau der Strahlungsfärbung zu handeln. Die in Abb. 26 gezeigten Kurven geben den Gelbfärbungsanteil nach mehrstündigem Bestrahlen mit weißem Licht wieder. Die scharfen Maxima der ε-Kurve erscheinen gesenkt, die freiliegende langwellige Flanke der 2,95 eV-Bande ist von neu entstandenen Banden überdeckt.

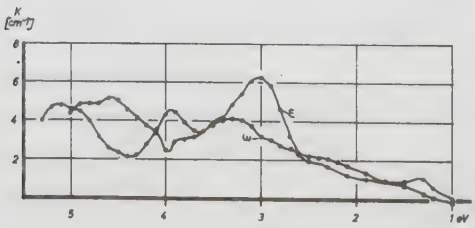
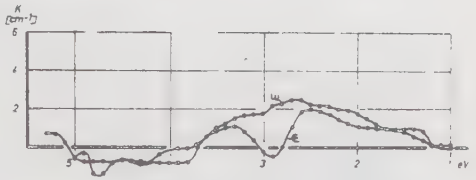


Abb. 26
Gelbfärbungsanteil, durch Bestrahlung mit Tageslicht geändert.

Beim Vergleich der ω-Kurven vor und nach der Bestrahlung ist festzustellen, daß zwischen 1,1 eV und 3,8 eV die Absorption

angestiegen ist. Von da ab nach kürzeren Wellenlängen ist sie infolge der Bestrahlung unter den gelben Ausgangszustand gesunken.

Abb. 27
Strahlungsanteile (Tageslicht), ε und ω, am gelbverfärbten Kristall.



Die Abb. 27 gibt die Veränderung des gelben Farbzustandes durch Bestrahlung anschaulicher wieder: Der Strahlungsanteil der Schwingungsrichtung ω gleicht in seinem Aufbau stark dem am blauen ungetemperten Zirkon erhaltenen, korrigierten Strahlungsanteil, (vergl. Abb. 11). In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß am selben Präparat gleich nach der Temperung eine rotviolette Strahlungsfarbe auftrat, deren Aufbau sich von dem der grauen Strahlungsfarbe unterscheidet, (vergl. mit Abb. 21).

Der Strahlungsanteil für ε des gelbgefärbten Präparates zeigt bei 2,95 eV einen tiefen Einschnitt, eine Folge des teilweisen Abbaus der hier gelegenen Bande und des gleichzeitigen Aufbaues neuer Banden an ihrer langwelligen und kurzwelligen Flanke.

Im UV ab 3,7 eV ist bei beiden Schwingungsrichtungen ein Abbau der Untergrundabsorption erfolgt, wie er schon am farblosen, blauen und roten Zirkon beobachtet wurde.

44 Färbung im elektrischen Feld

Bringt man einen Zirkon bei etwa 400°C und mehr in ein elektrisches Feld, so bildet sich eine mehr oder weniger intensive rotbraune Färbung. Sie entsteht am Anodenkontakt und wandert von hier durch den Kristall zur Kathode. Dabei bevorzugt sie, wie schon B u h s (1951) feststellte, die Richtungen senkrecht und parallel zur kristallographischen c-Achse. Bei Temperatursteigerung auf etwa 500°C setzt in Anodennähe Entfärbung ein. Der thermische Abbau der Absorption erfolgt auch außerhalb des elektrischen Feldes. Buhs beobachtete eine solche Absorptionsminderung bereits oberhalb 400°C. Er nimmt aufgrund dieses instabilen Verhaltens gegen Temperaturerhöhung an, daß hier die II-(Rot-)Färbung vorliegt, die von Banden der I-(Strahlungs-)Färbung überlagert wird. Eine Erhärtung findet diese Annahme in der Beobachtung von K r a u s e (1953), der die Elektrolysenfarbe und die oxydativ erhaltene II-Färbung bei tiefen Temperaturen untersuchte. Bei beiden Färbungen fand Krause gegenüber Temperaturerniedrigung gleiches stabiles Verhalten. Allerdings waren die Messungen von Buhs und Krause auf das Gebiet des Sichtbaren beschränkt.

Die im Folgenden wiedergegebenen Elektrolysen und die Messungen der Färbung bis ins UV sollten, wenn möglich, die Buhs'sche Annahme weiter untermauern.

441 Versuchsanordnung

Ein gleichmäßig blau gefärbter Kristall wurde zwischen zwei Kohleelektroden gespannt, so daß seine c-Achse senkrecht zur Feldrichtung lag. Die Elektroden waren gegeneinander versetzt,

so daß am Kristall eine anodenfreie Zone, eine Zone mit Vollkontakt und ein kathodenfreier Raum beobachtet werden konnten. Die Skizze in Abb. 28 veranschaulicht die Versuchsanordnung. Der eingespannte Kristall wurde auf 500°C erhitzt, die Temperatur für die Dauer des Versuchs konstant gehalten. Die Feldstärke betrug 380 V/cm.

Abb. 28
Elektrolyse ⊥ c.
Versuchsanordnung und Meßstelle im Färbungsraum.

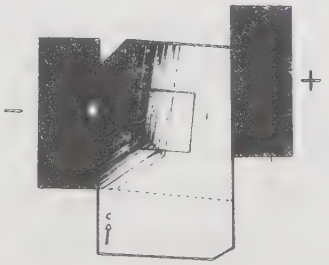


Abb. 29
Farbverteilung nach der Elektrolyse ⊥ c.
(Vergl. Skizze in Abb. 28)

442 Der Verfärbungsvorgang

Nach 5 Minuten Elektrolysendauer hatte sich der obere Rand des Kristalls von der Anode her rötlich-grau verfärbt. Nach 20 Minuten bildete sich etwa in der Mitte des Anodenkontaktes ein weiterer, nicht scharf begrenzter Farbstreifen in Richtung Kathode aus. Unter Verbreiterung der Streifen ging die Färbung auf den ganzen von Elektroden begrenzten Teil über. Der untere Rand der verfärbten Zone verlief von der untersten Ecke der Kathode senkrecht zur Achsenrichtung c. Nach 50 Minuten entstand am Anodenkontakt eine zweite intensivere Färbung, die aber anfangs scharf begrenzt war und sich mit größerer Geschwindigkeit ausbreitete. Nach einer Stunde Elektrolysendauer setzte wieder von der Anode her die Entfärbung ein, indem die Farbe an Intensität verlor. Nach einer Zeit von 75 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, der Kristall ohne Strom rasch abgekühlt. Die Farbverteilung nach der Elektrolyse ist in Abb. 29 zu sehen. Der von der Elektrolyse erfaßte Raum ist in Richtung der Prismen- und Pyramidenflächen zonar gefärbt. Diese Streifung war vor dem Versuch nicht sichtbar. Sie wurde auch an natürlich hyazinthfarbenen Zirkonen häufig beobachtet, und als isomorphe Schichtung gedeutet. Während in Anodennähe nur noch schwache rötliche Färbung vorhanden ist, konzentriert sich die Farbe auf den Raum vor der Kathode. Der von der Elektrolyse nicht erfaßte Teil des Kristalls ist weiterhin blau gefärbt.

443 Absorption der elektrischen Färbung und ihr thermisches Verhalten

Die Absorption wurde integral gemessen - die Lage der Meßstelle ist in der Skizze der Abb. 28 angegeben. Dann wurde der Kristall

außerhalb des elektrischen Feldes erneut erhitzt. Die Abb. 30 und 31 geben die Absorption für ε und ω der elektrischen Färbung gleich nach der Elektrolyse und bei verschiedenen Ausheiztemperaturen wieder, bezogen auf die blaue Färbung des Ausgangszustandes.

Ein temperaturabhangiges Verhalten dieser Färbung wurde schon von B u h s (1951) beschrieben. Er konnte jedoch aufgrund des schmalen Meßbereiches nur den Färbungsabbau beobachten. Dieser Abbau beschränkt sich, wie die Ausheizkurven zeigen, zunächst auf die langwelligste Bande bei 1,6 eV. Bei 450°C ist sie völlig verschwunden, während gleichzeitig die Absorption im blauen Spektralbereich und im UV stark angestiegen ist, um bei weiterer Temperatursteigerung wieder abzusinken.

Im langwelligen Teil der ω -Kurven (Abb. 31) äußert sich die Zerstörung der blauen Färbung im Bereich ihrer Bande bei 1,9 eV. Hier befindet sich ein Minimum, das sich bei höherer Ausheiztemperatur vertieft in der 550°-Kurve ist es am stärksten ausgeprägt, um nach Temperaturerhöhung auf 600°C wieder anzusteigen.

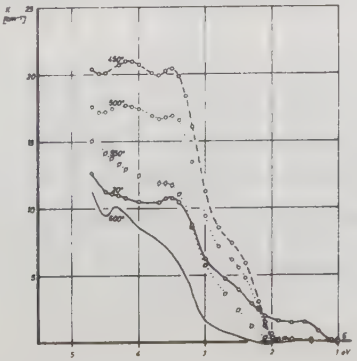
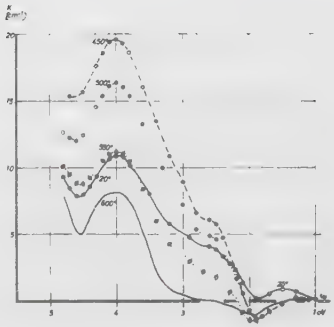


Abb. 30
Anteil der Elektrolysenfärbung, ε, (380 Volt/cm, $\perp$ c bei 500°C) und sein thermischer Abbau.

Abb. 31
Anteil der Elektrolysenfärbung, ω, (380 Volt/cm, $\perp$ c bei 500°C) und sein thermischer Abbau.



444 Vergleich der im elektrischen Feld erzeugten Färbungsanteile mit der roten II-Färbung und der I-(Strahlungs-) färbung

Damit ist gezeigt, daß ein Teil der im elektrischen Feld entstandenen Färbung ein thermisch labiles Verhalten aufweist, wie es schon bei der durch UV erzeugten I-Färbung beobachtet wurde. Eine weitere Übereinstimmung - zumindest im sichtbaren Spektralbereich - scheint in der gleichartigen Beeinflussung der blauen Untergrundfarbe zu liegen. Die Blaufärbung wird einmal während der Bestrahlung abgebaut, zum anderen während der Elektrolyse.

Ein wesentlicher Unterschied liegt in der Temperaturbeständigkeit beider Färbungen. Der im elektrischen Feld bei 500°C erhaltene strahlungsähnliche Färbungsanteil erweist sich als thermisch stabiler. Das Interval der Ausheiztemperaturen liegt aber etwa in der Größenordnung der Ausheiztemperaturen der UV-Strahlungsfarbe.

Nach dem Ausheizen des strahlungsähnlichen Anteils der E-Färbung bei 600°C ist der Kristall weiterhin schwach rötlich gefärbt. Die Absorptionskurven dieser verbliebenen Färbung besitzen die Merkmale der in oxydierender Atmosphäre erhaltenen II-Färbung, deren Färbungsanteile in Abb. 17 und 18 wiedergegeben waren. Diese Kurven sind in Abb. 32 und 33 der Absorption der bei 600°C noch beständigen Rotfärbung gegenübergestellt. Bis auf die Höhenunterschiede im UV haben sie denselben Verlauf.

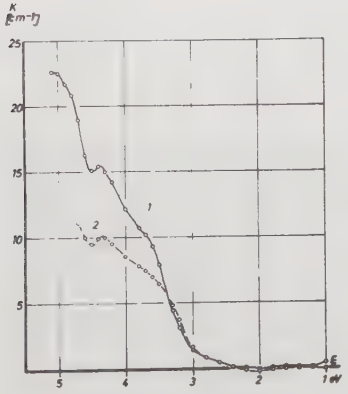


Abb. 32
Gegenüberstellung der Absorptionen zweier Rotfärbungen, ε ,
1. II-(Rot-)Färbungsanteil (Luft) (von Abb. 17),
2. Rotfärbung nach Elektrolyse und Ausheizen bei 600°C. (Abb. 30, 2o°-Kurve).

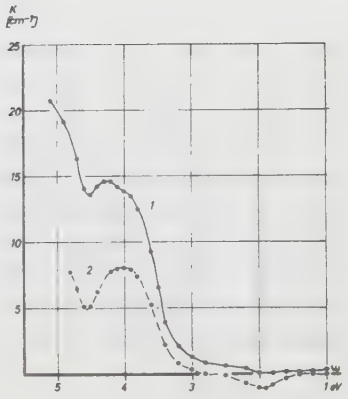


Abb. 33
Gegenüberstellung der Absorptionen zweier Rotfärbungen, ω,
1. II-(Rot-)Färbungsanteil (Luft) (von Abb. 18),
2. Rotfärbung nach Elektrolyse und Ausheizen bei 600°C. (Abb. 31, 20°-Kurve).

Setzt man die Richtigkeit der Buhs'schen Annahme voraus, daß die im elektrischen Feld erhaltene rote Färbung mit der von Banden der I-(Strahlungs-)Farbe überlagerten II-(Rot-)Färbung identisch ist, so müßte die Absorption eines oxydierend rot gefärbten und UV-bestrahlten Zirkons mit dem Elektrolysenfarbanteil übereinstimmen. Die Abb. 34 enthält die Absorptionskonstanten für ε und ω eines ungetemperten Kristalls, der im Chlorstrom rot gefärbt und UV-bestrahlt wurde, Abb. 35 die des E-Färbungsanteils. Beide Färbungen sind auf den blauen Ausgangszustand bezogen. Bis auf den Anstieg der E-Färbungskurven an der kurzwelligen Grenze des zugänglichen Bereiches stimmen beide Rotfärbungen qualitativ miteinander überein. Dieses äußert sich besonders in der gleichartigen Änderung des Pleochroismus.

Eine quantitative Gleichsetzung beider Färbungen aufgrund der angestellten Versuche und Messungen ist nicht ohne weiteres möglich. Der Aufbau der elektrolytischen Färbung und ihr Verhalten liefern jedoch Hinweise für die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Komponenten, von denen eine Merkmale der roten II-Färbung, die andere Merkmale der Strahlungsfarbe des Zirkons hat.

Für die Anwesenheit der II-Färbung sprechen die Beobachtungen, daß

1. die rotbraune Färbung an der Anode entsteht, die elektrochemisch oxydierend wirkt,
2. die Rotfärbung sich vorzugsweise in kristallisomorphen Schichten wie am natürlich hyazinth-farbenen Zirkon auftritt und
3. die Absorptionskurven der Elektrolysenfarbe den Kurven eines oxydierend rotgefärbten und UV-bestrahlten Kristalls ähnlich sind.

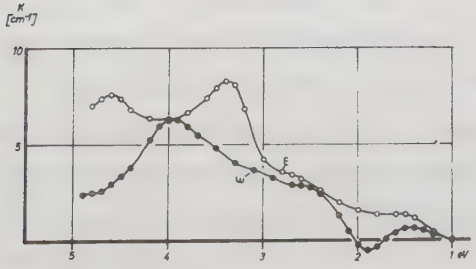


Abb. 34
Färbungsanteile, ε und ω, eines rotgefärbten (Cl) und UV-bestrahlten blauen Kristalls, bezogen auf den blauen Ausgangszustand.

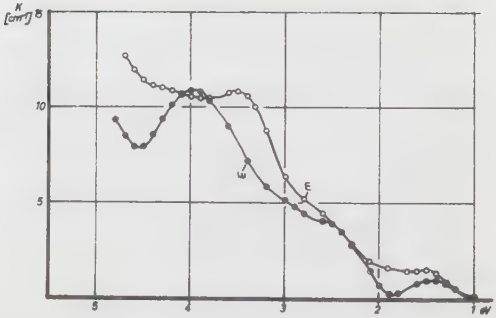


Abb. 35
Elektrolysen-Farbanteile, ε und ω, bezogen auf den blauen Ausgangszustand des Kristalls.

Auf die Gegenwart eines UV-strahlungsähnlichen Anteils deuten hin:

1. die 1,6 eV-Banden in den Absorptionskurven beider Schwingungsrichtungen des elektrolytisch verfärbten Kristalls, die auch im ordentlichen Strahlungsanteil des Zirkons gefunden werden;
2. die Beeinflussung der blauen Untergrundfärbung in ihrem 1,9 eV-Maximum, sowie die beginnende Rückkehr der Blaufärbung bei höheren Ausheiztemperaturen (600°C);
3. der thermische Abbau des unbeständigen Anteils der Elektrolysenfarbe, bei dem langwellige Banden abgebaut und gleichzeitig kurzwellige Banden vorübergehend erhöht werden.

5 Zusammenfassung

Am Zirkon lassen sich drei Färbungen voneinander unterscheiden:

die grau-braune I-Färbung,

die rote II-Färbung,

die blaue III-Färbung.

Bei UV-Bestrahlung tritt in allen Zirkonen eine grau-braune Färbung, die sogenannte I-Färbung, auf, die durch Absorptionsbanden

bei 1,6 2,1 2,6 3,3 4,0 und 4,5 eV

bewirkt wird (Lietz 1957). Eine einzige Ausnahme, die aber nicht nachgeprüft werden konnte, wurde von Gause (1936) festgestellt. Die I-Färbung ist in fast allen Fällen gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt und findet sich sowohl bei Kristallen, die keinerlei weitere Verfärbungserscheinungen zeigen, bei solchen, die eine mehr oder weniger stabile braun-rote Färbung (II-Färbung) besitzen, als auch bei blau gefärbten Zirkonen (III-Färbung).
Eine Färbung mit den Kennzeichen der Strahlungsfärbung läßt sich auch durch Elektrolyse hervorbringen. Allerdings tritt sie hier zusammen mit einer roten Färbung auf (II-Färbung).
Aus der Untersuchung der I-Färbung am farblosen Zirkon bei tiefen Temperaturen und Zimmertemperatur durch Lietz (1957) folgt für die Temperaturbeständigkeit der Strahlungsfarbe die bisher ungeklärte Erscheinung, daß sich die Verfärbung jeweils innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 250° oberhalb der Bestrahlungstemperatur stufenweise abbauen läßt. Dieses Verhalten konnte auch für den blauen Zirkon von Mongka festgestellt werden.
Die Mehrzahl der in der Natur auftretenden Zirkone zeigt rote Farbe, die sogenannte II-Färbung. Durch Zerlegung der Absorptions-

kurven in Gaußkurven ließen sich die für die Rotfärbung charakteristischen Banden

für ε bei 3,35 3,8 4,3 und 4,9 eV
für ω bei 2,5 3,1 3,8 4,4 und 4,9 eV

festlegen. Die II-Färbung läßt sich künstlich bei 900°C in oxydierender Atmosphäre (Luft) hervorbringen. Eine starke Oxydation (Cl_2) ändert den Effekt qualitativ nicht. Sie bedingt nur eine Erhöhung des langwelligen Ausläufers der UV-Absorption und dadurch eine Intensivierung der roten Farbe.
Die bei der Elektrolyse entstehende rote Farbe besitzt das charakteristische Absorptionsspektrum der II-Färbung. Sie setzt von der Anode her ein, was einem Elektronenabfluß und damit dem Aufbau der Farbe durch Oxydation entspricht. Die bei hohen Temperaturen hervorgebrachte II-Färbung ist thermisch stabil.

In reduzierender Umgebung und in inerten Gasen lassen sich nur wenige rote Zirkone in die blaue III-Färbung umfärben. Dieses ist ein Merkmal der Zirkone von Mongka. Die Umfärbung tritt bei Temperaturen oberhalb 950°C ein. Die Absorptionsmessung liefert Banden

für ε bei 3,7 4,35 4,8 und 5,2 eV
für ω bei 1,95 2,7 3,8 4,4 4,8 und 5,2 eV.

Bis auf die langwelligen Banden unterhalb 3,3 eV bestehen II- und III-Färbung aus einem sehr ähnlichen Bandensystem. In diesem Ähnlichkeitsbereich werden lediglich die Banden bei 4,3 und 4,8 eV beim Umfärben insofern beeinflußt, als sie für die Blaufärbung gegenüber der Rotfärbung relativ gesenkt sind. Die Blaufärbung wird also im wesentlichen durch eine neue Bande bei 1,95 eV für

die Schwingungsrichtung ω im sichtbaren Spektralgebiet hervorgerufen. Blau- und Rot-Färbung lassen sich durch Oxydation bzw. Reduktion beliebig ineinander überführen. Wird jedoch ein blauer Zirkon wiederholt in reduzierender Atmosphäre über 1000°C erhitzt, so erfolgt ein Abbau der Farbe bis zum farblosen Zustand.

Der Zirkon zeigt in den verschiedenen Farbzuständen an der langwelligen Flanke seiner Grundabsorption immer Bandenstruktur. Wie bereits erwähnt, überlagert bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht das Absorptionsspektrum der I-Färbung diese Bandenstruktur. Dabei ist allerdings noch eine Senkung der Bandenstruktur als Wirkung der UV-Strahlung festzustellen. Beim blauen Zirkon insbesondere verschwindet die charakteristische langwellige Bande bei 1,9 eV vorübergehend (Buhs 1951). Steigert man die Temperatur um etwa 110° über die Bestrahlungstemperatur hinaus, so wird der Strahlungsanteil im langwelligen Teil des Spektrums völlig abgebaut, während sich die Absorption im Bereich um 3,8 eV erhöht. Weitere Temperaturerhöhung bis zu 535°C und 680°C bewirkt dann den gleichmäßigen Abbau der Absorption des bestrahlten Kristalls zum Teil bis weit unter den Zustand vor der Bestrahlung. Im ursprünglich blauen Zirkon tritt bei 435°C die Bande bei 1,95 eV wieder hervor (Krause 1953).

Wie schon erwähnt, bewirkt die Reduktion in Wasserstoffatmosphäre zunächst die Umfärbung eines roten Zirkons in einen blauen und bei wiederholter Anwendung eine Schwächung der Blaufärbung, bei hoher Temperatur (1300° bis 1500°C) die Entfärbung. Sie ist verbunden mit einer Veränderung der Verfärbbarkeit. Der Wirkungsgrad dieser Behandlung scheint abhängig zu sein von der Temperatur und der Behandlungsdauer.

Der ursprünglich blaue in Wasserstoff mehrmals entfärbte Kristall ist in Luft bei 920°C nicht mehr rot färbbar. Dagegen entsteht im stärkeren Oxydationsmittel (Cl_2) weiterhin eine intensive Rotfärbung, die sich jedoch durch neue Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich von der ursprünglichen Rotfärbung unterscheidet. Eine weitere Folge der Wasserstofftemperung ist das Auftreten einer stark pleochroitischen violetten Strahlungsfarbe von lavendelblau (ε) nach rot-violett (ω) anstelle der üblichen grau-braunen Färbung (I-Färbung). Die Absorptionsmessung liefert Banden bei

1,6 2,3 3,5 4,15 und 4,8 eV für ε,

der rötliche Farbton für ω ist bedingt durch eine Verschiebung der beiden Banden im nahen UV nach längeren Wellen hin; sie liegen bei 3,o und 3,9 eV. Der thermische Abbau dieser Färbung erfolgt nicht stufenweise, wie bei der bisher allein bekannten grau-braunen Strahlungsfärbung, sondern setzt gleichmäßig im gesamten sichtbaren Spektralbereich ein. (Dabei wurde das Auftreten weißer Lumineszenz beobachtet, während sich die Farbe des Emissionslichtes beim Ausheizen der grau-braunen Strahlungsfarbe entsprechend dem stufenweisen Bandenabbau ändert. Auf diese Lumineszenz wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen).

Röntgenbestrahlung bringt qualitativ dieselbe Färbung hervor, die Banden erscheinen jedoch höher und stärker ausgeprägt.

Am thermisch entfärbten Kristall, der sich im Chlorstrom weiterhin rot färben ließ, wurde eine intensive Gelb-Färbung festgestellt, die nur in der Absorption für die Schwingungsrichtung ε in Erscheinung tritt. Diese stark pleochroitische Färbung weist Absorptionsbanden

für ε bei 1,2o 2,95 3,35 3,65 3,95 4,5o und 4,95 eV,
für ω bei 3,35 3,9o 4,35 und 4,8 eV

auf. Verantwortlich für die gelbe Farbe ist die Bande bei 2,95 eV. Bestrahlung mit Tageslicht bewirkt den Aufbau einer grauen Färbung, die in ihrer spektralen Verteilung wieder mit der I-(Strahlungs-)Färbung am ungetemperten Kristall Ähnlichkeit besitzt.

Im wesentlichen ist in der vorliegenden Arbeit versucht worden, die Anteile der bekannten Farbkomponenten am Zirkon von Mongka im Spektralbereich von 1 bis etwa 5 eV festzulegen und diese Komponenten vor allem mit thermischen Methoden zu beeinflussen oder gar bleibend zu verändern.

Mit den erhaltenen Ergebnissen läßt sich zusammen mit den bereits bekannten Tatsachen noch nichts über die Färbungsursache oder den Farbzentrentyp aussagen. Die bisher mit konventionellen Analysenmethoden (naßchemische Analyse und Spektralanalyse) durchgeführten Untersuchungen haben keinerlei Hinweise dafür ergeben, daß etwa verschiedene Fremdionen für eine der Färbungen verantwortlich gemacht werden können.

Trotzdem scheinen folgende Punkte von Bedeutung zu sein.
Die Beobachtung, daß sich farblose Zirkone nicht blau färben lassen, daß vielmehr nur rote blau verfärbbar sind, daß ferner roter und blauer Zirkon ein gemeinsames Bandensystem besitzen, spricht dafür, daß Blau- und Rotfärbung in ihrer Ursache etwas Gemeinsames haben. Neben einem die Rotfärbung verursachenden Farbzentren-Aktivator müßten die im Vorhergehenden untersuchten rot/blau-verfärbbaren Zirkone von Mongka noch einen zusätzlichen Aktivator

enthalten der die Blaufärbung hervorbringt. Die gleichmäßige Verteilung der UV-Strahlungsfarbe in a l l e n Zirkonen, die häufig in Streifen nach Prismen- und Pyramiden-Flächen auftretende Rotfärbung und die zum Teil von den roten Zonen räumlich getrennte wolkige Blau-Färbung sprechen für mindestens drei voneinander zu unterscheidende Komponenten, welche die Farberscheinungen bewirken.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Lietz ausgeführt. Ihm möchte ich daher besonders danken.

Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. F. K. Drescher-Kaden unter dessen Ordinariat diese Arbeit begonnen wurde, für das Interesse, das er für ihren Fortschritt zeigte, sowie Herrn Dr. M. R. Hänisch für die Anregungen aus vielen lehrreichen Diskussionen.

Literaturverzeichnis

Buhs, A.	Diss. Hamburg 1951
	N.Jb. Min. Abh. 86, 1953, 66-85
Eppler, W. F.	N.Jb. Min., Beil.-Bd. 55, Abt. A, 1927, 401 - 487
Gause, H.	Diss. Hamburg 1936
Krause, G.	Diss. Hamburg 1953
Lietz, J.	Zs. Krist., 97, A, 1937, 337 - 353
Lietz, J.	Dtsch. Zs. f. Edelsteinkunde, Sonderheft 1957
Lietz, J. und Hänisch, M.R.	Naturwiss. 46, 1959, S. 67
Pohl, R.W.	Zs. Phys. 39, 1938, 36
Seitz, F.	Z. Chem. Phys. 6, 1938, 150
Simon, W.G.	N.Jb. Min., Beil.-Bd. 61, Abt. A,1930, 165 - 226
Stöckmann, F.	Naturwiss. 39, 1952, 226 - 233, 246 - 254

L E B E N S L A U F

Am 26. September 1930 wurde ich, Walter Klint, als Sohn des Studienrats Heinrich Klint und seiner Ehefrau Erika, geb. Hopp, in Riga/Lettland geboren. Meine Schulausbildung begann 1937 in der Deutschen Grundschule in Riga und wurde nach kurzer Unterbrechung durch die Umsiedlung ins Reichsgebiet in Litzmannstadt (Lodz) fortgesetzt. Von 1941 bis 1951 besuchte ich die Oberschulen in Litzmannstadt (Lodz), Malchin in Mecklenburg und das Johanneum in Lübeck, wo ich meine Schulausbildung im Herbst 1951 mit der Reifeprüfung abschloß. Nach einjähriger Tätigkeit in einer Lübecker chemischen Fabrik begann ich im WS 1952/1953 mein Studium an der Universität Hamburg mit dem Hauptfach Mineralogie. Nebenfächer waren Chemie, Physik und Geologie. Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Drescher-Kaden, Fleischmann, Franz, Goos, Heyns, Leutwein, Lietz, Meyer, Müller, Neuert, Remy, Rose, Schlubach, Schröder, Vogt, Wicke.

Herstellung:
XEROGRAPHIE und ROTAPRINT- Offset
G M L Wittenborn Söhne Hamburg 13